

SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的显微结构与力学性能

彭 可, 易茂中, 刘 勋, 冉丽萍, 葛毅成, 杨 琳

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以 Mo、Si 和聚碳硅烷为原料, 采用先驱体转化-反应热压制备 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料, 并研究纳米 SiC 体积分数对材料显微结构和力学性能的影响。结果表明, 所制备的纳米复合材料中含有 MoSi₂、SiC 和极少量的 Mo₅Si₃ 及 SiO₂。纳米 SiC 的引入显著地改善了材料的力学性能, 15%SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的综合力学性能最好, 其室温抗弯强度和断裂韧性分别为 610 MPa 和 4.90 MPa/m^{1/2}, 比纯 MoSi₂ 试样的分别增加了 141.1%和 58.0%; 其高温抗弯强度在 1 200 和 1 300 ℃ 时分别为 720 和 516 MPa。

关键词: SiC/MoSi₂ 纳米复合材料; 先驱体转化; 反应热压; 力学性能

中图分类号: TG148 文献标识码: A

Microstructure and mechanical properties of SiC/MoSi₂ nanocomposites

PENG Ke, YI Mao-zhong, LIU Xun, RAN Li-ping, GE Yi-cheng, YANG Lin

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using polycarbosilane, Mo and Si powders as raw materials, SiC/MoSi₂ nanocomposites were fabricated by precursor conversion and reactive hot pressing. The effects of volume fraction of SiC nanoparticles on the mechanical properties and microstructure of SiC/MoSi₂ nanocomposites were studied. The results show that the nanocomposites obtained consist of MoSi₂, SiC, less Mo₅Si₃ and SiO₂. The mechanical properties of the nanocomposites are dramatically improved by incorporating of SiC nanoparticles. 15%SiC/MoSi₂ nanocomposite has the best comprehensive mechanical properties, with the flexural strength and fracture toughness of 610 MPa and 4.90 MPa/m^{1/2} at room temperature, which are increased by 141.1% and 58.0% compared with those of MoSi₂, respectively. Its flexural strengths at 1 200 and 1 300 ℃ are 720 and 516 MPa, respectively.

Key words: SiC/MoSi₂ nanocomposite; precursor conversion; reactive hot pressing; mechanical properties

MoSi₂ 具有高的熔点(2 030 ℃)、高的使用温度(> 1 600 ℃)、优异的高温抗氧化性、较低的密度(6.24 kg/cm³)、良好的导热性和导电性等优良性能, 因而被认为是继 Ni 基高温合金之后出现的一种极具竞争力的新型高温结构材料, 然而其低温脆性和较低的高温强度及抗蠕变性限制了它的实际应用^[1-3]。复合化是改善 MoSi₂ 力学性能最有效的途径, MoSi₂ 与 SiC^[4-6]、ZrO₂^[6]、Si₃N₄^[7-8]、TiC^[9-10]以及 Al₂O₃^[11]等陶瓷有很好

的化学稳定性和相容性, 通过加入第二相陶瓷颗粒制备 MoSi₂ 基复合材料可以达到低温增韧和高温补强的目的。

研究表明, 纳米级陶瓷颗粒作为弥散相引入微米级基体中制得的纳米复合陶瓷, 可取得很好的增韧补强效果^[12]。NIIHARA和SUZUKI^[13]采用粉末冶金工艺, 将MoSi₂细粉与纳米SiC粉末机械混合后, 热压制得了SiC/MoSi₂纳米复合材料。与纯MoSi₂材料相比,

15%SiC/MoSi₂纳米复合材料的室温抗弯强度和断裂韧性分别提高了76%和50%。但是,MoSi₂细粉和纳米SiC粉末在制备过程中易吸附氧,所制得的材料中含有较多非晶态SiO₂,使得其高温抗弯强度随着温度的升高急剧降低,该复合材料和纯MoSi₂在1 200 °C的高温抗弯强度分别为278和217 MPa。

制备纳米复合陶瓷的关键是使纳米颗粒均匀分散在陶瓷基体中,简单的机械混合分散法,既不能完全破坏纳米颗粒的团聚,又不能使几相均匀混合,难以制备纳米颗粒均匀分散的纳米复合陶瓷。有机先驱体转化法制备纳米复合陶瓷是近年来发展起来的一种新工艺,它通过先驱体原位生成纳米相使纳米颗粒均匀分布于基体中,从而很好地起到补强增韧作用^[14-15]。先驱体具有可溶、可熔性,转化温度低,陶瓷结构均匀的优点。先驱体聚碳硅烷(PCS)在较低的温度下(1 400 °C以下)可裂解生成粒径<100 nm的SiC晶粒^[16-17]。本文作者采用PCS为先驱体,将其涂覆于Si粉表面,经过高温裂解得到表面均匀分布纳米SiC的Si粉,再与Mo粉均匀混合后通过反应热压制备了纳米SiC颗粒均匀分布的SiC/MoSi₂纳米复合材料,并分析了SiC/MoSi₂纳米复合材料力学性能与显微结构的关系。

1 实验

实验所用原料为Mo粉(平均粒度1 μm,纯度99.99%)、Si粉(<45 μm,纯度99.0%)、MoSi₂粉(平均粒度5 μm,纯度99.9%)和PCS(密度1.15 g/cm³,平均相对分子质量M_n=2 000,软化点220 °C,购于国防科技大学)。根据PCS的裂解率,将元素粉末(Mo粉与Si粉的摩尔比为1:2)和PCS按不同体积分数称量后,把PCS溶于正己烷中,加入Si粉,先在超声波清洗器中分散,再将水浴温度升高到70~80 °C,挥发去除正己烷。将表面涂覆了PCS的Si粉干燥后,在氩气保护下进行裂解,升温速率为2 °C/min,在1 300 °C保温60 min后,炉冷至室温。将裂解后SiC/Si复合粉末与称量的Mo粉在行星球磨机中混合均匀,干燥后装入表面涂有BN粉热压模具内,在氩气保护下热压(HIGH-MULTIL1000型多功能热压炉),热压条件为1 500 °C、30 MPa、30 min,升温速率为20 °C/min。纯MoSi₂的制备工艺为1 650 °C、30 MPa、30 min,

所用MoSi₂粉末为本课题组通过自蔓延燃烧合成工艺制备。

采用Archimedes排水法测量试样的体积密度;室温和高温抗弯强度均采用三点弯曲法测定,试样尺寸为3 mm×4 mm×36 mm,跨距30 mm,测试加载速率为0.5 mm/min;采用直通切口三点弯曲梁(SEN3B)法测定断裂韧性,试样尺寸为5 mm×2.5 mm×30 mm,切口宽度约为0.20 mm,切口深度为2.50 mm,加载速率为0.05 mm/min;将试样表面抛光后,在HVS-120型维氏硬度计上采用980 N的压头载荷测试材料的硬度。

用Rigaku-3014型X射线能谱仪对聚碳硅烷与Si粉裂解后的复合粉末和反应热压后的材料进行成分分析,用JEM-2010型透射电子显微镜分析纳米复合材料的显微结构,用JSM-6360LV型扫描电镜观察裂解后的复合粉末表面形貌和材料断面形貌。

2 结果及分析

2.1 聚碳硅烷裂解产物分析

研究表明,PCS在200 °C开始裂解,800 °C完成向无机转化过程,800~1400 °C主要是晶型转变过程。裂解产物主要包含SiC、无定形SiO₂和游离C^[14-16]。所用PCS在1 300 °C的裂解产率为62%,通过化学成分分析,产物中包含62.26%Si,38.18%C和1.56%O(质量分数)。假定O以SiO₂形式存在,剩余Si以SiC形式存在,可以计算出裂解产物中包含84.14%SiC,2.93%SiO₂和12.94%游离C。

图1所示为表面涂覆了PCS的Si粉经1 300 °C高温裂解后的XRD谱。由图(1)可见,裂解后的复合

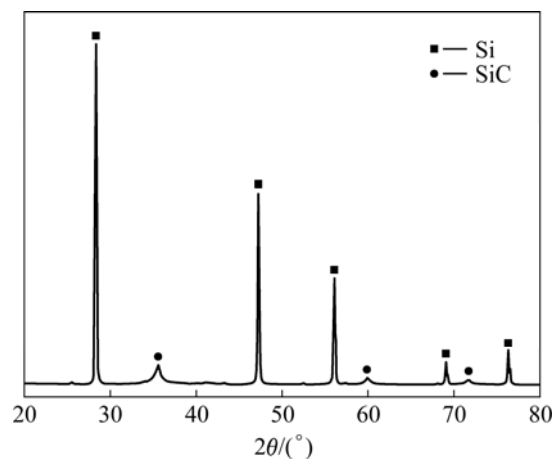


图1 SiC/Si复合粉末的XRD谱

Fig.1 XRD pattern of SiC/Si composite powders

粉末中仅含有Si和 β -SiC两相的衍射峰。图2所示为裂解后SiC/Si复合粉末的SEM像。从图2可以看出, Si粉表面均匀地分布着大量纳米颗粒, 结合XRD谱可推断这是PCS裂解生成的纳米SiC颗粒。

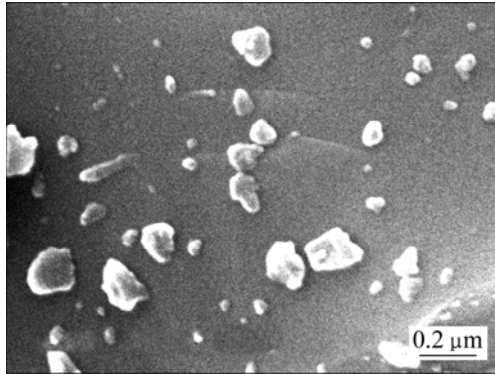


图 2 SiC/Si 复合粉末的 SEM 像

Fig.2 SEM image of SiC/Si composite powders

2.2 纳米复合材料的相分析与显微组织

图 3 所示为反应热压制备的 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的 XRD 谱。由图 3 可见, 所制备的材料中仅含有 MoSi₂ 和 β -SiC 两相的衍射峰, 表明均匀混合的 Mo 粉与 Si 粉反应生成 MoSi₂。随着 SiC 含量的增加, SiC 衍射峰强度逐渐增加。

图 4 所示为 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的 TEM 像。由图 4 可见, 材料中除了 MoSi₂ 和 SiC 两相外, 还含有极少量的 Mo₅Si₃ 和 SiO₂(图 4(a)~(e))。纳米 SiC 颗粒不仅分布在基体晶粒的晶界, 亦存在于基体晶粒内。

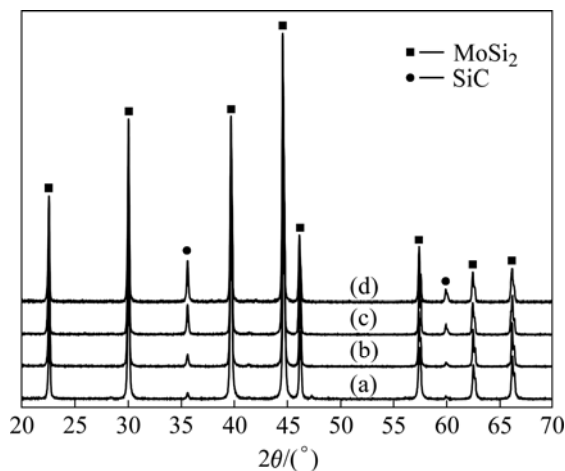


图 3 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of SiC/MoSi₂ nanocomposites: (a) 5%SiC/MoSi₂; (b) 10%SiC/MoSi₂; (c) 15%SiC/MoSi₂; (d) 20%SiC/MoSi₂

分布在“晶内”的纳米SiC颗粒粒径通常为30~100 nm, 呈近球形, 对基体上的位错起到钉扎和偏转作用(图 4(f))。MoSi₂基体与纳米SiC粒子互作用产生大量位错群(图4(g))。

2.3 室温力学性能

图 5 所示为纳米 SiC 体积分数对 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料力学性能的影响。由图 5 可见, 纳米 SiC 的引入显著地改善了材料的力学性能, 在 SiC 添加体积分数为 15%时, SiC/MoSi₂ 纳米复合材料室温抗弯强度达峰值为 610 MPa, 断裂韧性也最大为 4.90 MPa/m^{1/2}, 比纯 MoSi₂ 材料分别提高了 141.1%和 58.0%。而纳米复合材料的硬度随着 SiC 体积分数的增加逐渐增大, 20%SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的硬度为 10.9 GPa, 比纯 MoSi₂ 材料增加了 25.3%。

SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的力学性能之所以能有大的改善, 主要原因有: 1) 纳米颗粒的引入有效地抑制了 MoSi₂ 基体晶粒的长大且使晶粒细化, 使组织结构更加均匀; 2) 晶界上和晶粒内的纳米 SiC 颗粒均对改善材料性能作出了贡献。位于晶界的纳米 SiC 颗粒由于其对裂纹及位错的钉扎作用而使晶界强化。位于基体晶粒中的纳米 SiC 颗粒, 由于 SiC 的热膨胀系数 ($4.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 比 MoSi₂ 的热膨胀系数 ($8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 低得多, 所以在烧结后的冷却过程中, SiC 颗粒的收缩要显著小于 MoSi₂ 晶粒, 这就使位于 MoSi₂ 晶粒内的 SiC 颗粒受到压应力, 而在 SiC 颗粒周围的 MoSi₂ 一侧受到张应力作用, 这种张应力弱化了 MoSi₂ 的晶粒强度, 同时通过 MoSi₂ 晶粒传到晶界上, 变成有利于晶界强化的压应力。当受外力作用时, 诱发穿晶断裂, 且在穿晶断裂的过程中, 使裂纹发生偏转而起到增强增韧作用。从图 4(f)和(g)可以看出, 由于残余应力的存在, 使得在纳米 SiC 颗粒周围产生许多位错和位错群, 而且位错又被纳米 SiC 颗粒所钉扎住。在受载荷过程中, 易使裂纹产生分支、绕道, 消耗更多的能量, 有利于材料的增强增韧^[12, 18]。

2.4 断口形貌

任何材料的断裂都是沿着原子键合力最弱的面发生的。由于晶界具有较高的位错密度, 因此晶界当然是裂纹最容易扩展的路径之一。但是, 对于一些体心立方和六方晶格的晶体, 它们都存在一组原子键合力最薄弱的原子面, 它有时比晶界面上原子键合力还

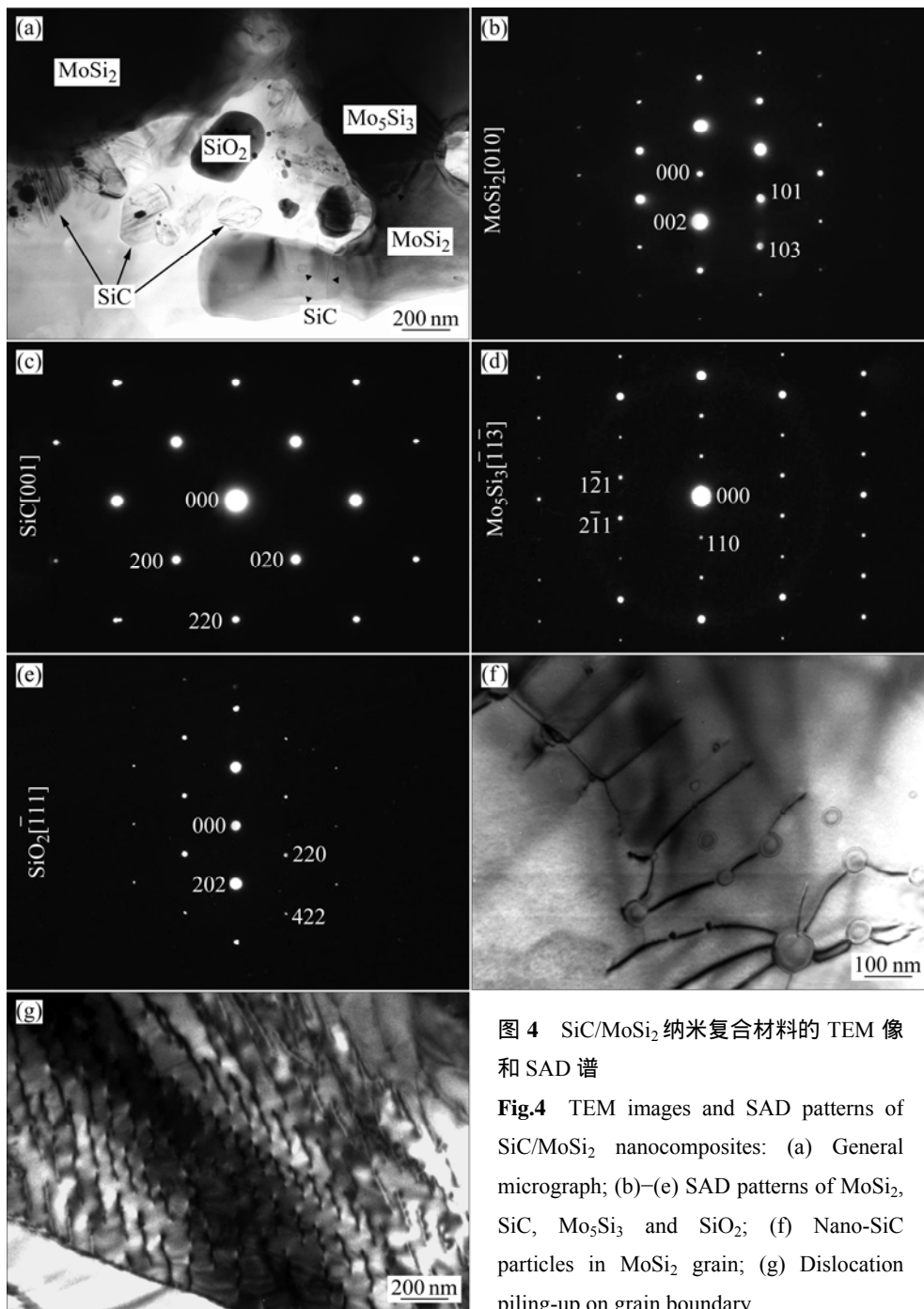


图4 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的 TEM 像和 SAD 谱

Fig.4 TEM images and SAD patterns of SiC/MoSi₂ nanocomposites: (a) General micrograph; (b)–(e) SAD patterns of MoSi₂, SiC, Mo₅Si₃ and SiO₂; (f) Nano-SiC particles in MoSi₂ grain; (g) Dislocation piling-up on grain boundary

低，因此，也不能排除裂纹穿晶扩展的可能性。解理断裂是属于一种穿晶断裂方式，根据原子键合力的强度分析，晶体有一组原子键合力最弱的、在正应力作用下容易开裂的晶面^[19]。MoSi₂ 为体心正方结构(C_{11b})，单胞中 Mo、Si 原子的排列具有层状结构，同时其轴比($c/a \approx 2.45$)较大，故 C_{11b} 结构单晶体的各向异性非常严重，从而造成粗大晶粒断裂时很容易沿着 Mo-Si 原子层面发生解理型穿晶断裂^[20]。从图 6(a)所示可以看出，纯 MoSi₂ 的断裂方式为解理断裂，断口形貌的“解

理台阶”均非常明显，由众多台阶汇集形成解理断口最典型的特征—河流花样。

图 6(b)~(e)所示为不同体积分数的 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的断口形貌。由图 6 可见，随着 SiC 体积分数的增加，基体晶粒越来越细小，断口形貌从解理断裂转变为沿晶断裂，再转变为沿晶-穿晶混合断裂。5%SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的断口形貌仍以解理断裂为主，可见较为细密的解理台阶(图 6(b))。当 SiC 体积分数增加到 10%时，大量纳米 SiC 颗粒分布在晶界，

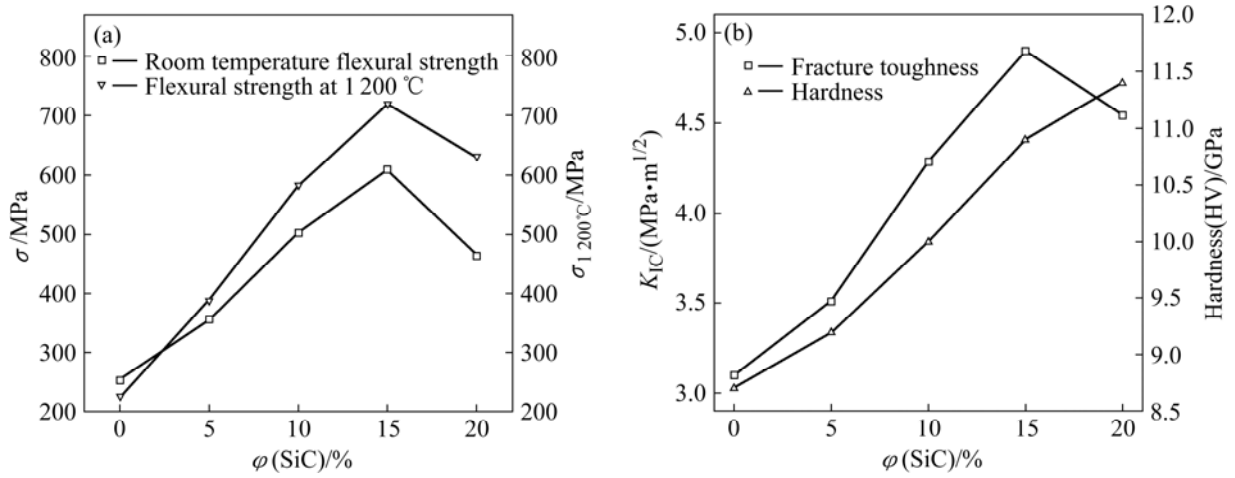


图 5 纳米 SiC 体积分数对 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料力学性能的影响

Fig.5 Effect of SiC volume fraction on bending strength at room temperature, high-temperature flexural strength at 1 200 (a) and hardness, fracture toughness of SiC/MoSi₂ nanocomposites (b)

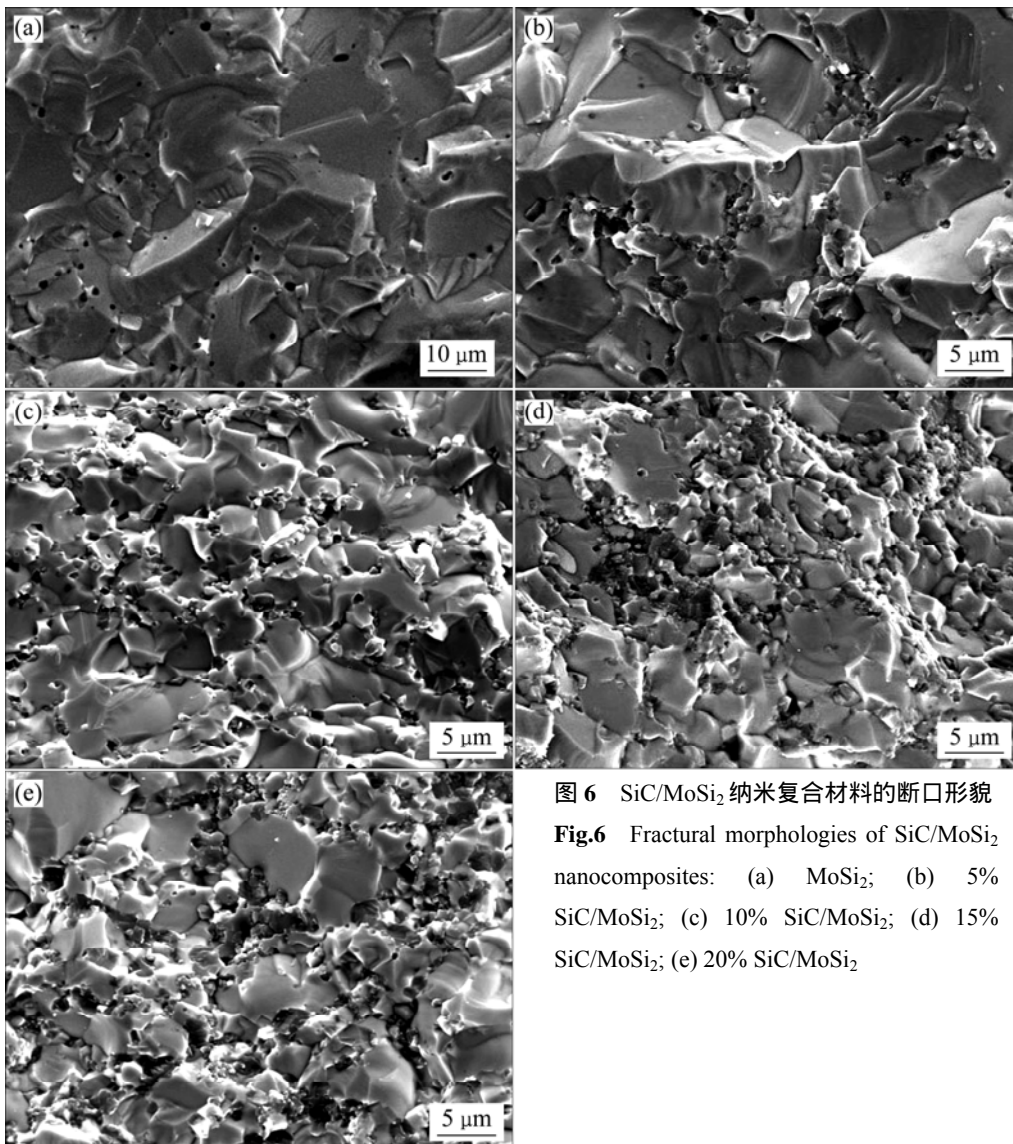


图 6 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的断口形貌

Fig.6 Fractural morphologies of SiC/MoSi₂ nanocomposites: (a) MoSi₂; (b) 5% SiC/MoSi₂; (c) 10% SiC/MoSi₂; (d) 15% SiC/MoSi₂; (e) 20% SiC/MoSi₂

形成许多低表面能的复相晶界,使裂纹的成核和扩展成为可能,“晶内型”纳米 SiC 颗粒对晶界“强化”的程度不够,材料发生沿晶断裂(图 6(c))。而当 SiC 体积分数为 20%时,基体晶粒内部被过分地“削弱”,虽然材料发生了穿晶断裂,但仍然不能获得最大强度(图 6(d))。而在 15%SiC/MoSi₂ 纳米复合材料中,由于晶界“强化”和晶内“弱化”的程度正好相当,因此材料发生沿晶-穿晶混合型断裂,且具有最大的强度和断裂韧性(图 6(e))。

2.5 高温力学性能

从图 5(a)可以看出,纳米 SiC 颗粒的引入显著地提高了材料的高温抗弯强度。随着复合材料中纳米 SiC 颗粒体积分数的增加,其强度增大,当 SiC 体积分数在 15%时材料强度达到最大。图 7 所示为 MoSi₂ 和 15%SiC/MoSi₂ 纳米复合材料在 1 200 和 1 300 的应力-挠度曲线。从图 7 可以看出,在 1 200 时,MoSi₂ 和 15%SiC/MoSi₂ 纳米复合材料均表现为脆性断裂,其 1 200 的抗弯强度分别为 226 和 720 MPa。在 1 300 时,MoSi₂ 试样在加载后弯曲,没有断裂,屈服强度为 174 MPa,而 15%SiC/MoSi₂ 纳米复合材料仍表现为脆性断裂,抗弯强度为 516 MPa。

对于 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料,由于纳米 SiC 粒子对基体晶粒内部位错移动以及基体晶粒沿晶界滑移的阻碍作用,使得整个材料的抗蠕变性和高温性能均得到明显改善。具有高强度和高弹性模量的纳米 SiC 颗粒均匀分布到基体中,在高温变形时起到很好的第

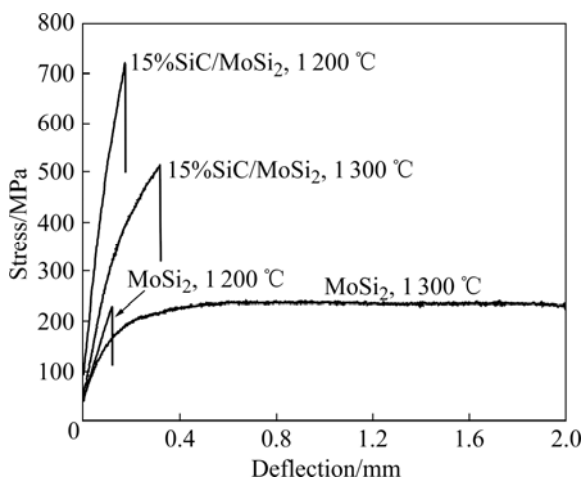


图7 MoSi₂和15%SiC/MoSi₂纳米复合材料在1 200和1 300 的应力—挠度曲线

Fig.7 Stress—deflection curves of MoSi₂ and 15%SiC/MoSi₂ nanocomposite at 1 200 and 1 300

二相强化作用。由于材料内部各相间的应力不匹配产生应力集中,导致 SiC 纳米颗粒周围的 MoSi₂ 基体中出现大量的位错。对于纳米颗粒弥散强化的复合材料,第二相纳米颗粒阻止位错运动可能有两种方式:即位错绕过第二相或者切过第二相。但对于具有高强度和高弹性模量的 SiC 纳米颗粒,位错线只能绕过而不能切过。当 MoSi₂ 基体上的位错线运动靠近纳米 SiC 颗粒时,将受阻弯曲。纳米颗粒钉扎位错或使其堆积,阻碍位错的运动,如图 4(f)所示,使裂纹扩展受到阻碍或发生偏折,提高了材料的断裂能。

3 结论

1) 通过先驱体转化-反应热压工艺制备了 SiC/MoSi₂ 纳米复合材料,材料含有 MoSi₂、SiC 和少量的 Mo₅Si₃ 及 SiO₂。

2) 纳米 SiC 的引入显著地改善了材料的力学性能,15%SiC/MoSi₂ 纳米复合材料的综合力学性能最好,室温抗弯强度和断裂韧性分别为 610 MPa 和 4.90 MPa/m^{1/2},比纯 MoSi₂ 试样分别增加了 141.1%和 58.0%,其 1 200 和 1 300 的高温抗弯强度分别为 720 和 516 MPa。

3) 在所制备的 SiC/MoSi₂ 复合材料中,存在着“晶内型”纳米颗粒,在受外力作用时,弥散于晶粒内的纳米颗粒诱发穿晶断裂,且在穿晶断裂时,引起裂纹偏转,起到增强增韧作用。

4) 随着纳米 SiC 体积分数的增加,断口形貌从解理断裂转变为沿晶断裂,再转变为沿晶-穿晶混合断裂。

REFERENCES

- [1] MITRA R. Mechanical behaviour and oxidation resistance of structural silicides[J]. International Materials Reviews, 2006, 51(1): 13-64.
- [2] PETROVIC J J, VASUDEVAN A K. Key developments in high temperature structural silicides[J]. Mater Sci Eng A, 1999, 261(1/2): 1-5.
- [3] 彭可, 易茂中, 陶辉锦, 冉丽萍. MoSi₂ 价电子结构及结合能计算[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(2): 216-221. PENG Ke, YI Mao-zhong, TAO Hui-jin, RAN Li-ping. Valence electronic structure analysis and cohesive energy calculation of MoSi₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(2): 216-221.

- [4] OH D Y, KIM H C, YOON J K, SHON I J. One step synthesis of dense MoSi₂-SiC composite by high-frequency induction heated combustion and its mechanical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 395(1/2): 174-180.
- [5] PANNEERSELVAM M, AGRAWAL A, RAO K J. Microwave sintering of MoSi₂-SiC composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 356(1/2): 267-273.
- [6] SUZUKI Y, SEKINO T, NIIHARA K. Effects of ZrO₂ addition on microstructure and mechanical properties of MoSi₂[J]. *Scripta Metallurgica & Materialia*, 1995, 33(1): 69-74.
- [7] SINGH, S, GODKHINDI M M, KRISHNARAO R V, MURTY B S. Effect of mechanical activation on synthesis of ultrafine Si₃N₄-MoSi₂ in situ composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 382(1/2): 321-327.
- [8] WANG Gang, JIANG Wan, BAI Guang-zhao, CHEN Dian-ying. Si₃N₄ rodlike crystal-reinforced MoSi₂ matrix composites[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(3/4): 308-311.
- [9] MENG J H, LU J J, WANG J B, YANG S R. Preparation and properties of MoSi₂ composites reinforced by TiC, TiCN, and TiB₂[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 396(1/2): 277-284.
- [10] SUN Lan, PAN Jin-sheng. Fabrication and characterization of TiC-particle-reinforced MoSi₂ composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(5): 791-796.
- [11] KOBEL S, PLUSCHKE J, VOGT U, GRAULE T J. MoSi₂-Al₂O₃ electroconductive ceramic composites[J]. *Ceramics International*, 2004, 30(8): 2105-2110.
- [12] NIIHARA K. New design concept of structural ceramics: ceramic nano-composites[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1992, 75(9): 2363-2372.
- [13] NIIHARA K, SUZUKI Y. Strong monolithic and composite MoSi₂ materials by nanostructure design[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, 261(1/2): 6-15.
- [14] BOUILLON E, LANGLAIS F, PAILLER P. Conversion mechanisms of a polycarbosilane precursor into an SiC-based ceramic material[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(5): 1333-1345.
- [15] LEE J I, HECHT N L. In situ processing and properties of SiC/MoSi₂ nanocomposites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(2): 421-424.
- [16] MATTHEWS S, EDIRISINGHE M J, FOLKES M J. Effect of pre-pyrolysis heat treatment on the preparation of silicon carbide from a polycarbosilane precursor[J]. *Ceramics International*, 1999, 25(1): 49-60.
- [17] KIM Y W, LEE J G. Effect of polycarbosilane addition on mechanical properties of hot-pressed silicon carbide[J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27: 4746-4750.
- [18] SUN Xu-dong, LI Ji-guang, GUO Shi-wen. Intragranular particle residual stress strengthening of Al₂O₃-SiC nanocomposites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(6): 1536-1543.
- [19] 崔约贤, 王长利. 金属断口分析[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998: 52-63.
CUI Yue-xian, WANG Chang-li. Analysis of metal fracture surface[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998: 52-63.
- [20] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 460-917.
ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHEN Guo-liang. Structural material of intermetallics[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001: 406-917.

(编辑 何学锋)